

Bei Styrol **6a**, 1-Acetoxy-1,3- **1c** und 1-Acetoxy-1,4-cyclohexadien **3** beobachtet man neben der durch Elektronentransfer katalysierten Reaktion auch eine stöchiometrische Oxidation durch den angeregten Sensibilisator. So liefert Styrol durch oxidative Dimerisierung Phenyl-naphthalinderivate, und die Acetoxycyclohexadiene **1c** und **3** werden zu Phenylacetat dehydriert. Setzt man ausschließlich **3** ein, so erhält man keine DA-Dimere, und Phenylacetat ist das einzige Produkt. Das DA-Produkt **2d** der Reaktion von **1c** mit **3** läßt sich in der Weise deuten, daß **3** während der Umsetzung in 2-Acetoxy-1,3-cyclohexadien **4** umgelagert wurde. Dies könnte auf der Stufe des Radikalkations durch sigmatrope 1,3-Wasserstoffverschiebung erfolgt sein.

Diene ohne festgelegte *syn*-Einstellung des Doppelbindungssystems wie 1-Acetoxy-1,3-butadien und 2,3-Dimethyl-1,3-butadien konnten bisher nicht umgesetzt werden.

Die hier vorgestellte Reaktion ist von praktischem Interesse, da durch die Elektronenübertragung von einem elektronenreichen Alken auf den angeregten Sensibilisator entsprechend einer Redox-Umpolung<sup>[8]</sup> das Olefin-Radikalkation als elektronenarmes günstiges Dienophil entsteht. Auch der umgekehrte Fall, die Redox-Umpolung eines elektronenreichen Diens in dessen elektronenarmes Radikalkation, könnte geeignet sein, sonst undurchführbare DA-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf zu initiieren. Bei der durch 2,4,6-Triphenylpyrylium-tetrafluoroborat photochemisch initiierten DA-Reaktion bleibt die suprafaciale Stereospezifität der gewöhnlichen DA-Reaktion erhalten. Dies demonstriert die Reaktion von **1a** mit *trans*-1-Phenyl-1-propen **6b**, die praktisch ausschließlich zum *trans,endo*-Produkt **7b** führt.

Die Oxidationskraft des Sensibilisators läßt sich durch Substitution in *para*-Stellung der Phenylringe variieren. So wurde beispielsweise 2,4,6-Tris(4-bromphenyl)pyrylium-tetrafluoroborat<sup>[9]</sup> zur Sensibilisierung der DA-Reaktion des Gemischs aus **1c** und **3** erfolgreich eingesetzt (siehe Tabelle 1).

### Allgemeine Arbeitsvorschrift

Die in 40 mL Dichlormethan gelösten Olefine werden in einem mit Kühlmantel versehenen Glasgefäß (Wasserkühlung ca. 15°C) vorgelegt. Unter Belichtung mit einer 250W-Xenon-Lampe (Osram XB0 250 OFR; Lampengehäuse LAX 1450 der Fa. Müller Elektronik, Moosinning) und Filterung auf  $\lambda > 345$  nm (Oriol Long-Pass-Filter Model 5146) wird langsam eine 0,01 M Lösung von 2,4,6-Triphenylpyrylium-tetrafluoroborat in Dichlormethan so zugegeben, daß stets eine schwache Fluoreszenz erhalten bleibt. Nach Beendigung der Reaktion (Verbrauch einer Olefinkomponente gaschromatographisch kontrolliert; Dauer siehe Tabelle) wird mit gesättigter Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung versetzt und Dichlormethan abdestilliert. Die wäßrige Phase perforiert man mit Ether und isoliert die Produkte säulenchromatographisch (Silicagel 63–200 µm; Säulenlänge 60 bzw. 80 cm; Säulendurchmesser 2,0 bzw. 2,5 cm; Laufmittel Dichlormethan bei **2a**, **2c**, **2d**, Pentan bei **6a**, **7b**, **7c** und Tetrachlormethan/Diethylether (1:1) bei **5**). Die Reinigung von **5** und **7c** sowie die Trennung von *exo*- und *endo*-**2d** erfolgte durch HPLC auf Lichrosorb Si 60 (7 µm) (Säulenlänge 50 cm; Durchmesser 1,6 cm) mit den Laufmitteln Tetrachlormethan/Diethylether (1:1) bei **5**, Cyclohexan bei **7g** oder Tetrachlormethan/Diethylether (10:1) bei **2d**.

Eingegangen am 10. Januar,  
in veränderter Fassung m 13. Februar 1985 [Z 1131]

- [1] D. H. R. Barton, R. K. Haynes, G. Leclerc, P. D. Magnus, D. Menzies, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1975, 2055.
- [2] S. F. Nelson, R. Akaba, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2096; A. P. Schaap, K. A. Zalika, B. Kaskar, L. W.-M. Fung, *ibid.* 102 (1980) 389.
- [3] D. J. Bellville, D. D. Wirth, N. L. Bauld, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 718; N. L. Bauld, R. Pabon, *ibid.* 105 (1983) 633; N. L. Bauld, D. J. Bellville, *ibid.* 104 (1982) 2665.
- [4] Wir fanden überraschenderweise, daß die Reaktion nur in Dichlormethan verläuft, wenn Triarylamin-Radikalkationen und Hexachloroantimonat-Ionen gleichzeitig vorliegen. Erzeugt man die Triarylamin-Radikalkationen elektrochemisch mit Perchlorat als Gegenion, so findet

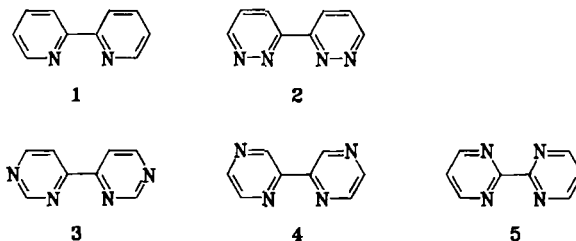
keine Reaktion statt. Führt man die Reaktion jedoch mit 2,6-Dimethylpyridinium-hexachloroantimonat als Leitsalz durch, so läuft sie problemlos ab.

- [5] K. Okada, K. Hisamitsu, T. Mukai, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 1251.
- [6] R. A. Pabon, D. J. Bellville, N. L. Bauld, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5158.
- [7] C. R. Jones, B. J. Allman, A. Mooring, B. Spahic, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 652.
- [8] D. Seebach, *Angew. Chem.* 91 (1979) 259; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 239.
- [9] R. Lombard, J.-P. Stephan, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1958, 1458.
- [10] K. Tori, Y. Hata, R. Moneyuki, Y. Takano, T. Tsuji, H. Tanida, *Can. J. Chem.* 42 (1964) 926; E. Kleinpeter, H. Kühn, M. Mühlstädt, *Org. Magn. Reson.* 8 (1976) 279; Gurudata, J. B. Stothers, *Can. J. Chem.* 47 (1969) 3515.
- [11] J. B. Stothers, C. T. Tan, *Can. J. Chem.* 54 (1976) 917; A. P. Marchand: *Stereochemical Application of NMR Studies in Rigid Bicyclic Systems*, Verlag Chemie, Weinheim 1983.

### d<sup>6</sup>-Metallkomplexe von 4,4'-Bipyrimidin, einem ambidenten Liganden mit hohem $\pi$ -Acceptorvermögen\*\*

Von Sylvia Ernst und Wolfgang Kaim\*

Aufgrund der Bedeutung von Liganden vom Typ des 2,2'-Bipyridins **1** in der Komplexchemie<sup>[1a]</sup> und speziell in der Photochemie von Koordinationsverbindungen<sup>[1b]</sup> hat es nicht an Versuchen gefehlt, dieses System gezielt zu modifizieren. Neben der Substitution an den Heterocyclen<sup>[2a]</sup> und der Vergrößerung des  $\alpha$ -Diimin- $\pi$ -Systems<sup>[2b]</sup> gewinnt die Einführung weiterer Stickstoffzentren in **1** an Interesse<sup>[3–5]</sup>; insbesondere im Hinblick auf die Verwendung entsprechender Ruthenium(II)-Komplexe als Photokatalysatoren<sup>[1b]</sup> wurde über Koordinationsverbindungen von 3,3'-Bipyridazin **2**<sup>[3]</sup>, 2,2'-Bipyrazin **4**<sup>[4]</sup> und 2,2'-Bipyrimidin **5** berichtet<sup>[5]</sup>.



Wir haben nun für alle symmetrischen Bidiazine mit  $\alpha$ -Diimin-Struktur, also unter Einbeziehung des fehlenden Isomers 4,4'-Bipyrimidin **3**, Rechnungen nach dem Hückel-MO-Verfahren durchgeführt<sup>[6]</sup>, aus denen überraschenderweise das komplexchemisch bislang nicht genutzte **3**<sup>[7]</sup> als  $\pi$ -elektronenärmste Verbindung hervorging:  $\epsilon_{\text{HOMO}}^{\text{HOMO}} = -0.583$  (**2**),  $-0.460$  (**3**),  $-0.515$  (**4**) und  $-0.518$  (**5**).

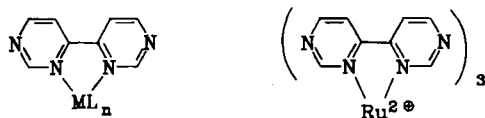
In Einklang mit den speziellen Eigenschaften des Pyrazin-Systems<sup>[8]</sup> galt bisher **4** als Ligand mit besonders niedrig liegendem  $\pi^*$ -Niveau<sup>[3,4]</sup>; die deshalb erwartete  $\pi$ -Acceptorwirkung gegenüber d<sup>6</sup>-Metallzentren wird jedoch durch die stark verringerte  $\sigma$ -Basizität dieses 1,4-Diazin-Liganden kompensiert<sup>[4b–d]</sup>.

Da Pyrimidine stärkere Basen sind als Pyrazine, haben wir **3** nach Effenberger<sup>[9a]</sup> hergestellt und den  $pK_s$ -Wert zu 1.50 bestimmt ( $pK_s$  (**4**) = 0.45<sup>[4c]</sup>). Die Chelatkomplexe **6**<sup>[9b]</sup>

[\*] Priv.-Doz. Dr. W. Kaim, Dipl.-Chem. S. Ernst  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Hermann-Willkomm-Stiftung, der Flughafen Frankfurt/Main AG, der BASF AG, der Degussa AG sowie von der Karl-Winnacker-Stiftung der Hoechst AG unterstützt.

mit Tetracarbonylchrom, -molybdän und -wolfram sowie mit Ruthenium(II)-Fragmenten zeigen in der Tat eine deutliche Rotverschiebung der Metall-Ligand-Charge-Transfer (MLCT)-Absorptionen (Tabelle 1). Zum Vergleich sind in Tabelle 2 die Tris( $\alpha$ -diimin)ruthenium(II)-Komplexe der 2,2'-Bipyridin- und Bisdiazin-Reihe aufgeführt.



- 6a:  $ML_n = Cr(CO)_4$   
 6b:  $ML_n = Mo(CO)_4$   
 6c:  $ML_n = W(CO)_4$   
 6d:  $ML_n = [Ru(1)_2]^{2+}$

Tabelle 1. Langwellige Absorptionsmaxima  $\lambda$  (MLCT) [nm] [a] und Redoxpotentiale  $E$  [V vs. SCE] [b] von d<sup>6</sup>-Metallkomplexen von 4,4'-Bipyrimidin.

Komplex	$\lambda$ (MLCT) (lg $\epsilon$ )	$E$ (ox)	$E$ (red <sub>1</sub> )	$E$ (red <sub>2</sub> )
6a	630 (3.46)	0.64	-0.80	-1.56
6b	508 (3.72)	[c]	-0.71	-1.45
6c	608 (3.67)	[c]	-0.69	-1.40
6d [d]	522 (3.56) 503 (sh) 427 (3.76)	1.45	-0.58	-1.19
6f	460 (2.89)	[c]	-0.66	[c]

[a] Messungen in Tetrahydrofuran (THF) (6a-6c und 6f) und Acetonitril (6d). [b] Messungen in Dimethylformamid (DMF)/0.1 M  $Bu_4N^+ClO_4^-$ , Cyclovoltammetrie an einer Glaskohlenstoffelektrode; Potentiale in Acetonitril sind ca. 0.1 V stärker negativ. [c] Irreversible Stufe. [d] Bis(hexafluorophosphat).

Tabelle 2. Langwellige Absorptionsmaxima  $\lambda$  (MLCT) [nm] und Redoxpotentiale  $E$  [V vs. SCE] von Tris(2,2'-bipyridin)- und Tris(bisdiazin)ruthenium(II)-Komplexen [a].

Komplex	$\lambda$ (MLCT) (lg $\epsilon$ )	$E_{ox}^{3+/2+}$	$E_{red}^{2+/+}$	$E_{red}^{+/0}$	$E_{red}^{0/-}$	$E_{red}^{Ligand}$
$[Ru(1)_3]^{2+}$ [3]	452 (4.15)	1.27	-1.34	-1.53	-1.78	-2.18
$[Ru(2)_3]^{2+}$ [3]	444 (4.06)	1.58	-1.00	-1.25	-1.54	-1.84
	410 (4.08)					
$[Ru(3)_3]^{2+}$	496 (4.28)	1.75	-0.57	-0.71	-0.90	-1.38
	461 (sh)					
$[Ru(4)_3]^{2+}$ [4b]	443 (4.18)	1.95	-0.71	-0.89	-1.16	-1.76
$[Ru(5)_3]^{2+}$ [4d]	454 (3.93)	1.69	-0.91	-1.08	-1.28	-1.99 [b]
	418 (3.91)					

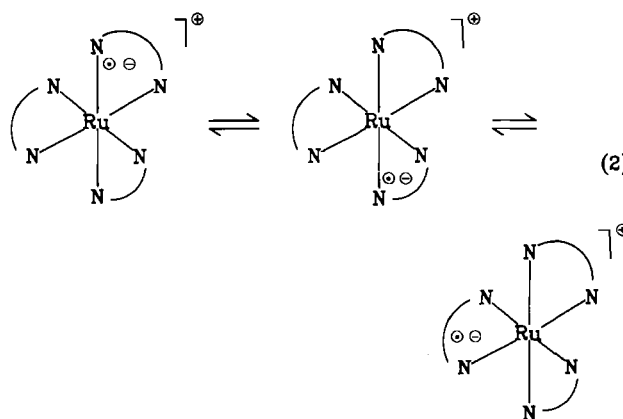
[a] Messungen an Bis(hexafluorophosphaten) in Acetonitril. [b] Irreversible Reduktion [4d].

Bei der Komplexbildung mit dem ambidenten, potentiell überbrückenden ( $N^1$ ,  $N^{1'}$ ) oder chelatbildenden ( $N^3$ ,  $N^3'$ ) Liganden 3 konnten Zwischenstufen isoliert werden. So findet die Primärkoordination von photolytisch erzeugtem THF- $W(CO)_5$  zunächst an den peripheren Stickstoffzentren  $N^1$  und  $N^{1'}$  statt<sup>[9c]</sup>, bevor eine Umwandlung in den Chelatkomplex eintritt [Reaktion (1)].

In Übereinstimmung mit den HMO-Rechnungen weisen sowohl der Ligand 3 als auch seine Komplexe deutlich po-

sitivere Reduktionspotentiale auf (Tabelle 1) als die entsprechenden Verbindungen der Liganden 1<sup>[4b]</sup>, 2<sup>[3]</sup>, 4<sup>[4b]</sup> und 5<sup>[4d]</sup>; jedoch zeigt ein Vergleich der  $Ru^{2+}/Ru^{3+}$ -Potentiale (Tabelle 2), daß 3 zugleich ein stärkerer  $\sigma$ -Donor ist als 4. Die Sonderstellung des Liganden 3 veranschaulicht der mit der langwelligen Charge-Transfer-Absorption korrelierbare Parameter  $\Delta = E_{ox} - E_{red(1)}$ , d.h. der Unterschied zwischen Oxidations- und Reduktionspotential von Tris(ligand)ruthenium(II)-Komplexen (Tabelle 2). Während sich für 6e lediglich eine Differenz von 2.32 V ergibt, beträgt  $\Delta$  für alle anderen Komplexe  $2.62 \pm 0.04$  V.

Gemäß der cyclovoltammetrisch beobachteten Reversibilität der ersten Elektroneneinlagerung lassen sich von allen hier beschriebenen 4,4'-Bipyrimidin-Komplexen die jeweiligen Radikalkomplexe erzeugen und ESR-spektroskopisch charakterisieren<sup>[10]</sup>. Im Falle der Verbindung 3d konnte dabei erstmals das teilweise aufgelöste ESR-Spektrum eines reduzierten Polyazinruthenium(II)-Komplexes



erhalten werden (Abb. 1, A). Wegen der Korrelation zwischen MLCT-angeregtem und reduziertem Zustand solcher Systeme (ein ungepaartes Elektron im Ligand- $\pi^*$ -Orbital) war die Formulierung dieser Radikalkomplexe Ge-

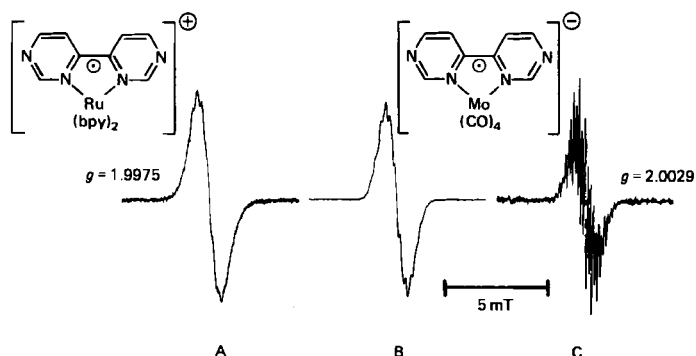
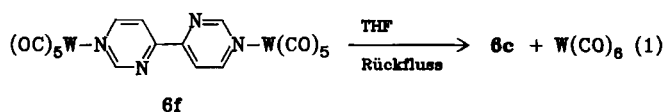


Abb. 1. Raumtemperatur-ESR-Spektren des reduzierten Komplexes  $6d^{•+}$  in Acetonitril (A) sowie des Tetracarbonylmolybdän-Radikalkomplexes  $6b^{•+}$  bei niedriger (B) und hoher Auflösung (C) in THF. Die Ähnlichkeit zwischen A und B läßt gemäß der Formulierung  $[Ru^{2+}(1)_2(3^{•+})]^+$  auf eine Lokalisation des ungepaarten Elektrons im  $\pi$ -System des 4,4'-Bipyrimidins schließen. Gegenionen  $ClO_4^-$  ( $6d^{•+}$ ),  $K^+$  ( $6b^{•+}$ ), Modulationsamplituden 0.02 (A, C), 0.3 mT (B).



genstand mehrerer Arbeiten<sup>[11]</sup>, wobei für einfach reduzierte Tris(ligand)-Komplexe eine ESR-Linienerweiterung durch raschen Austausch nach Reaktion (2) postuliert wurde<sup>[11b]</sup>.

Die unterschiedlichen Reduktionspotentiale von **1** und **3** (Tabelle 2) haben jedoch zur Folge, daß im reduzierten gemischten Komplex **6d**<sup>⊖</sup> das ungepaarte Elektron nahezu vollständig im π-System des Bipyrimidins lokalisiert ist (Abb. 1, A und B); die verbleibende, relativ hohe ESR-Linienbreite gegenüber dem besser aufgelösten Spektrum des Tetracarbonylmolybdän-Komplexradikals (Abb. 1, C) ergibt sich vermutlich durch eine Überlagerung zahlreicher kleiner, unaufgelöster Kopplungen mit den Protonen und <sup>14</sup>N-Kernen der 2,2'-Bipyridin-Liganden<sup>[12]</sup>.

Bemerkenswert für die Ruthenium(II)-Komplexe **6d,e** ist zweifellos ihre leichte Reduzierbarkeit (Tabelle 1 und 2); vergleichbare Effekte wurden sonst erst nach Verwendung von Liganden mit wesentlich größerem π-System erzielt<sup>[2b]</sup>. Photochemische und photophysikalische Untersuchungen sollten daher Aufschluß über die Eignung dieser Komplexe als Photokatalysatoren liefern; in jedem Falle steht dem Komplexchemiker mit 4,4'-Bipyrimidin ein relativ kleiner, jedoch besonders π-acider α-Diimin-Ligand zur Verfügung.

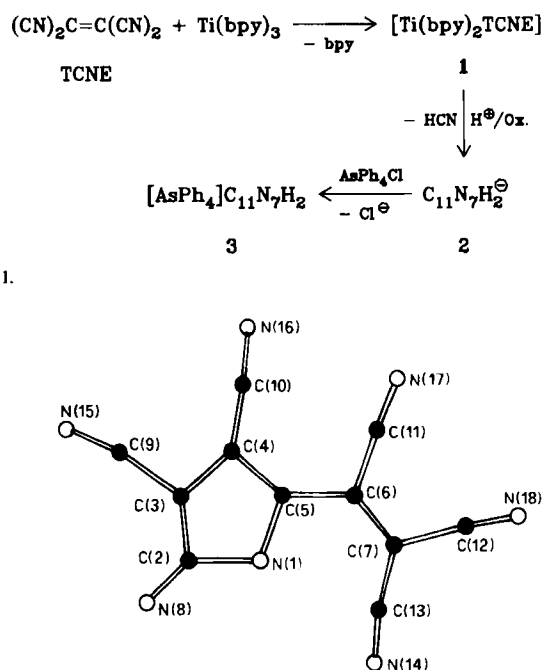
Eingegangen am 18. Januar,  
ergänzt am 18. Februar 1985 [Z 1138]

- [1] a) W. R. McWhinnie, J. D. Miller, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 12 (1969) 135; b) V. Balzani, F. Bolletta, M. T. Gandolfi, M. Maestri, *Top. Curr. Chem.* 75 (1978) 1; K. Kalyanasundaram, *Coord. Chem. Rev.* 46 (1982) 159; vgl. auch *Isr. J. Chem.* 22 (1982), Nr. 2.
- [2] a) M. J. Cook, A. P. Lewis, G. S. G. McAuliffe, V. Skarda, A. J. Thompson, J. L. Glasper, D. J. Robbins, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1984, 1303; b) F. Barigelletti, A. Juris, V. Balzani, P. Belser, A. von Zelewsky, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 3335; D. P. Rillema, R. W. Callahan, K. B. Mack, *ibid.* 21 (1982) 2589, 3849; A. Kirsch-De Mesmaeker, R. Nasielski-Hinkens, D. Maetens, D. Pauwels, J. Nasielski, *ibid.* 23 (1984) 377.
- [3] N. Kitamura, Y. Kawanishi, S. Tazuke, *Chem. Phys. Lett.* 97 (1983) 103.
- [4] a) R. J. Crutchley, A. B. P. Lever, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7128; b) *Inorg. Chem.* 21 (1982) 2276; J. Gonzales-Velasco, I. Rubinstein, R. J. Crutchley, A. B. P. Lever, A. J. Bard, *ibid.* 22 (1983) 822; c) R. J. Crutchley, N. Kress, A. B. P. Lever, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1170; d) D. P. Rillema, G. Allen, T. J. Meyer, D. Conrad, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 1617; e) Y. Ohsawa, K. W. Hanck, M. K. DeArmond, *J. Electroanal. Chem.* 175 (1984) 229.
- [5] E. V. Dose, L. J. Wilson, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 2660.
- [6]  $h_{N(\text{Dimin})} = h_{N'} = 0.5$ ; im gesamten Bereich  $0 < h_{N(\text{Dimin})} < 1$  weist **3** das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) auf.
- [7] Über Versuche der Komplexbildung mit  $\text{Fe}^{2+}$  wurde berichtet: J. J. Laferty, F. H. Case, *J. Org. Chem.* 32 (1967) 1591; ein Dimethylderivat verwendeten Kitamura et al. [3].
- [8] W. Kaim, *Angew. Chem.* 95 (1983) 201; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 171.
- [9] a) F. Effenberger, *Chem. Ber.* 98 (1965) 2260; b) **6a-c** wurden durch das schonende Verfahren der thermischen Umsetzung von photolytisch erzeugtem  $\text{THF} \cdot \text{M}(\text{CO})_5$  mit **3** in THF erhalten ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ); im Falle von **6a** und **6b** lief diese Reaktion bei Raumtemperatur ab, für **6c** erwies sich längeres Kochen als erforderlich. **6d** und **6e** wurden aus  $\text{cis}[\text{Ru}(\text{I}_2\text{Cl}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  bzw.  $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$  (DMSO: Dimethylsulfoxid) und **3** im Überschuß durch Erhitzen in Ethylenglycol hergestellt und anschließend in Wasser mit  $\text{KPF}_6$  als Bis(hexafluorophosphate) gefällt. Alle Verbindungen wurden durch Säulenchromatographie an Florisil oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Rutheniumkomplexe) gereinigt (isolierte Ausbeuten 20–40%) und lieferten korrekte Elementaranalysen. IR (THF;  $\nu(\text{CO})$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): **6a**: 2000, 1910, 1900 sh, 1855; **6b**: 2010, 1910, 1900 sh, 1855; **6c**: 2000, 1900, 1895 sh, 1850. <sup>1</sup>H-NMR ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ): **6a**:  $\delta$  = 8.66 (d, 2H), 9.14 (d, 2H), 9.81 (s, 2H); **6b**:  $\delta$  = 8.75 (d, 2H), 9.20 (d, 2H), 9.74 (s, 2H); **6c**:  $\delta$  = 8.81 (d, 2H), 9.22 (d, 2H), 9.86 (s, 2H). <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ): **6d**:  $\delta$  = 7.4 (m, 4H), 7.70 (d, 2H), 7.80 (d, 2H), 8.05 (d, 2H), 8.11 (d, 2H), 8.5 (m, 8H), 9.06 (d, 2H); **6e**:  $\delta$  = 8.56 (d, 6H), 8.61 (s, 6H), 9.11 (d, 6H); c) Herstellung von **6f** aus **3** und 2 Äquivalenten  $\text{THF} \cdot \text{W}(\text{CO})_6$  bei Raumtemperatur in THF, säulenchromatographische Reinigung, 15% Ausbeute. IR (THF;  $\nu(\text{CO})$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]): 2065, 1935, 1907. <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 7.12 (d, 2H), 7.96 (d, 2H), 8.87 (s, 2H).
- [10] S. Ernst, W. Kaim, unveröffentlicht.
- [11] a) M. K. DeArmond, C. M. Carlin, *Coord. Chem. Rev.* 36 (1981) 325; b) D. E. Morris, K. W. Hanck, M. K. DeArmond, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3032, zit. Lit.
- [12] Vgl. W. Kaim, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3789.

## Synthese eines neuen stabilen Carbanions: 1,1,2-Tricyan-2-(3,4-dicyan-5-imino-2,5-dihydro-1H-pyrrol-2-yliden)ethanid durch Reduktion von Tetracyanethylen mit Tris(2,2'-bipyridin)titan\*\*

Von Giulia Dessy, Vincenzo Fares, Alberto Flamini\* und Anna Maria Giuliani

Durch Reduktion von Tetracyanethylen (TCNE) und anschließendes Ansäuern bildet sich üblicherweise Tetracyanethan<sup>[1]</sup>. In Gegenwart von  $\text{Ti}(\text{bpy})_3$ <sup>[2]</sup> erhielten wir jedoch ein anionisches Dihydropyrrol-Derivat **2**<sup>[3]</sup>, das als Salz **3** isoliert wurde (Schema 1). Abbildung 1 zeigt die Struktur des Anions. Trotz der hohen Standardabweichungen konnte das tautomere Pyrrolid ausgeschlossen werden. Dieser Befund wird durch die IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren<sup>[4]</sup> gestützt.



Schema 1.

Abb. 1. Struktur des Anions **2** im Kristall von **3** (H-Atome nicht abgebildet).  $P2_1/c$ ;  $a = 9.435(4)$ ,  $b = 13.655(7)$ ,  $c = 24.487(13)$  Å,  $\beta = 106.97(4)^\circ$ ,  $R = 0.066$  (1382 Reflexe). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Egenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51272, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [ $^\circ$ ]: C3-C4 1.42(6), C4-C5 1.39(4), C5-N1 1.45(4), N1-C2 1.51(6), C2-C3 1.31(7), C2-N8 1.17(7), C5-C6 1.46(4), C6-C7 1.35(3), C2-C3-C4 128(4), C3-C4-C5 98(3), C4-C5-N1 109(3), C5-N1-C2 112(2), N1-C2-C3 93(4).

Um den Mechanismus der Reduktion von TCNE in Gegenwart von  $\text{Ti}(\text{bpy})_3$  zu klären, haben wir die einzelnen Schritte in Schema 1 untersucht (Abb. 2). Im ersten Schritt bildet sich das Zwischenprodukt **1** durch Austausch eines Bipyridinliganden durch TCNE, das dabei zu Tetracyanethandiid ( $\text{TCNE}^{2-}$ ) reduziert wird.  $\text{Ti}(\text{bpy})_3$  bewirkt demnach eine Zweielektronen-Reduktion von TCNE. Dies ist zusätzlich durch das magnetische Moment von Null und das IR-Spektrum von **1**<sup>[5]</sup> gesichert (starke  $\text{TCNE}^{2-}$ -Banden bei 2160, 2095 und  $1260 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[6]</sup>.

[\*] Dr. A. Flamini, Dr. G. Dessy, Dr. V. Fares, Dr. A. M. Giuliani  
Istituto di Teoria, Struttura Elettronica Composti di Coordinazione del C.N.R.  
Area della Ricerca di Roma, P.B. 10,  
I-00016 Monterotondo Stazione, Roma (Italien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Progetto Finalizzato Chimica Fine e Secondaria unterstützt. Wir danken Herrn M. Viola für die Zeichnungen.